

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-290122  
(43)Date of publication of application : 22.11.1989

---

(51)Int.Cl. G11B 5/842

---

(21)Application number : 63-118978 (71)Applicant : KONICA CORP  
(22)Date of filing : 16.05.1988 (72)Inventor : TOBISAWA SEIICHI  
NARA HITOSHI  
KAWAKAMI AKIRA

---

## (54) PRODUCTION OF MAGNETIC RECORDING MEDIUM

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enable the smooth operation of a sand mill and to enhance dispersion degree and dispersion efficiency so that the good characteristics of the magnetic recording medium are obtd. by using zirconia beads and applying shearing stresses within a specific range in the state of a specific packing ratio to magnetic particles to disperse said particles, then coating the resulted magnetic coating compd. on a base.

**CONSTITUTION:** The zirconia beads are used and the shearing stresses are applied to the magnetic particles within the  $1 \times 10^4$  to  $10^5$  dyne/cm<sup>2</sup> range in the state of  $\geq 55\%$  packing ratio of the beads to disperse the magnetic particles. The resulted magnetic coating compd. is coated on the base. The zirconia beads specified in the surface roughness to  $\leq 1.5$ , more preferably  $\leq 0.7$ , further more preferably  $\leq 0.35$  max. height R<sub>max</sub> are adequately used. The dense zirconia beads having  $\geq 5.5$  sp. gr. are preferably used. The magnetic coating compd. having the excellent dispersibility of the magnetic particles is thereby obtd. and the sure operation of the sand mill is enabled.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 平1-290122

⑫ Int. Cl. 4  
G 11 B 5/842

識別記号 廃内整理番号  
A-6911-5D

⑬ 公開 平成1年(1989)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 磁気記録媒体の製造方法

⑮ 特願 昭63-118978  
⑯ 出願 昭63(1988)5月16日

⑰ 発明者 飛沢 誠一 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑱ 発明者 奈良 仁司 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑲ 発明者 川上 晃 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内  
⑳ 出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号  
㉑ 代理人 弁理士 永井 義久

明細書

1. 発明の名称

磁気記録媒体の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 磁性粒子を分散液に対して、有効容積が30%以上の横型サンドミルにおいて、ジルコニアビーズを用い、かつその充填率として55%以上の状態で、ずり応力を $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup>の範囲内で加え、前記磁性粒子の分散を図り、得られる磁性塗料を支持体上に塗布することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、磁気記録媒体の製造方法に係り、特に磁性粒子をサンドミルにより分散させて磁性塗料を得る方法に関する。

〔従来の技術〕

周知のように、磁気記録媒体は、増剤、結合剤およびその他添加剤からなる分散液に磁性粒子を分散させた後、支持体に塗布することによって一

般的に得られる。

この場合における磁性粒子の分散方法としては、(1)ニーダーなどの高粘度混練装置により混練した後、サンドミルやアトライターなどの媒体分散機を用いて分散させる方法と、(2)混練装置を使用せずにディゾルバー、高速ディスパーまたはホモナイザーなどを使用して比較的低粘度で予備混合を行い、その後前述の媒体分散機を使用し分散する方法とに大別できる。

前記の媒体分散機として、近年では、分散力が強いという点でサンドミルを使用するのが主流となっている。サンドミルは、アトライターを発展させた形として1940年～1960年にかけて開発と改良が加えられてきた。その分散原理は、数枚の回転ディスクにより磁性塗液およびビーズを流動化させ、ビーズの衝撃力と剪断力とにより磁性粒子の分散を図るものである。

サンドミルの開発当初は、ビーズとして、名前が由来を示すように、Ottawa Sand (20～30メッシュ) を使用していたが、分散する粒子、分散液

の粘度あるいはコンタミネーションの問題から、ビーズ（分散媒体）としてガラス、スチール、アルミナまたはジルコニアなどが使用されている。

この場合のビーズの表面粗さは、最大高さ  $R_{max}$  として、2.0 S 以上、通常 3.0 S 以上のものが使用されている。ガラスには、使用前で 3.0 S 以上のものも見うけられるが、1回の使用で 3.0 S 以上となってしまう。

他方、近年の磁気記録密度の増加に伴って、磁性粒子はますます微粒子化してきており、現在  $BTE$  値として  $50 mT/g$  程度の粒子は常識的レベルとなっている。かかる場合において、微細粒子の分散レベルとしては、完全にサブミクロンのオーダーであると考えられる。

かかる微細粒子の分散性は、媒体分散機のビーズにも支配されていることが判明しつつあり、ビーズ形状を工夫することで分散性を高める試みもなされている。

#### （発明が解決しようとする課題）

しかし、サンドミルなどの媒体分散機に用いら

れていたビーズは分散性に大きく作用するとしても、その形状はあまり支配的でないことを本発明者らは知見ており、むしろそのビーズの材質および表面粗さが支配的である。

他方、媒体分散機として、サンドミルは分散力が高いため好適であるが、特に製造ラインに有効容積が  $30 L$  以上のものを据付けるとき、かつビーズとして比重が大きいジルコニアビーズを用いるとき、堅型サンドミルでは、その底部に相当な加重が加わり、起動運転時過負荷となり、起動できない。

そこで、ジルコニアビーズの充填率を低下させることによって、堅型サンドミルの起動運転を可能とすることが考えられるが、分散度および分散効率が低く、実用上問題が多い。

そこで、本発明の主たる目的は、サンドミルの運転を円滑に行なうことができるとともに、分散度および分散効率が高く、もって良好な磁気記録媒体特性を示す磁気記録媒体の製造方法を提供することにある。

#### （課題を解決するための手段）

上記課題は、磁性粒子を分散液に対して、有効容積が  $30 L$  以上のサンドミルにおいて、ジルコニアビーズを用い、かつその充填率として 55% 以上の状態で、すり応力を  $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$  dyne/cm<sup>2</sup> の範囲内で加え、前記磁性粒子の分散を図り、得られる磁性塗料を支持体上に塗布することで解決できる。

#### （発明の具体的構成）

以下本発明をさらに詳説する。

本発明における媒体分散機としては、サンドミル、特に機型のサンドミルが用いられる。かつ、その有効容積が  $30 L$  以上のものに本発明が適用される。

また、分散媒体として、特にジルコニアビーズが用いられるが、その表面粗さが最大高さ  $R_{max}$  で 1.5 以下、さらに望ましくは 0.7 以下、より好ましくは 0.35 以下のものが好適に用いられる。従来用いられているジルコニアビーズは 3.0 S またはそれ以上に粗いものである。ジルコニアビーズ

の比重は、5.5 以上で緻密なものを使用するのが望まれる。

ジルコニアビーズの粒径は、0.5 ~ 3.0 mm が望ましい。

従来、サンドミルにおけるビーズとしては、ガラスビーズが主流となっているが、1回使用すると、もはやその表面粗さ  $R_{max}$  で 3.0 S 以上と粗くなってしまい、材質固からの制約がある。また、スチールでは、表面粗さが小さいものを得ることができない。

これに対して、ジルコニアビーズは、耐摩耗性が高く、長時間使用してもその表面粗さが変化することが少く、むしろ相手の擦り合わせのため、表面粗さが低下する傾向にある。しかも、ジルコニアビーズとして、種々のグレードがあるものの、その表面粗さが最大高さ  $R_{max}$  で 1.5 以下のものを使用すると、分散性がより高まる。

ジルコニアビーズの充填率は 55% 以上とされ、55 ~ 80% が好ましい。充填率は、ある容器内にビーズ群を投入したときの見かけの容積を  $V_1$  、ビ

ー<sub>z</sub>の真の容積をV<sub>z</sub>、分散液の容積をVとしたとき、100V<sub>z</sub> / (V<sub>z</sub> + V)として定義される。

本発明において、磁性粒子は、分散液中に模型サンドミルによって分散されるが、その際のずり応力は1×10<sup>4</sup> ~ 1×10<sup>5</sup> dyne / cm<sup>2</sup>とされる。

ずり応力の測定に際しては、ハーケなどの精密粘度計によって塗布液の粘度を測定することにより測定し、簡易的には、速度勾配が直線であるとして、第1図に示す符号の下で、次記(1)および(2)式によって求めることができる。

$$r \text{ (ずり速度)} = \frac{V_1 - V_2}{d} = \frac{dv}{dx} \quad \dots (1)$$

$$\text{ずり応力 } \tau = \eta r \quad \dots (2)$$

本発明における磁性粒子としては、r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co含有r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Co被着r-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Co含有Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CrO<sub>3</sub>等の酸化物強磁性粉末、Fe-Co-Ni合金、Fe-Al合金、Mn-Bi合金、Fe-Al-P合金、Fe-Co-Ni-Cr合金、Fe-Ni-Zn合金、Fe-Co-Ni-P合金、Fe-Ni合金、Co-Ni

-P合金、Co-Ni合金、Co-P合金、Fe-Mn-Zn合金、Fe-Ni-Mo合金、Fe-Ni-Cr-P合金、Fe-Ni-Co-Zn合金等Fe、Ni、Co、Crを主成分とするメタル強磁性粉末等各種の強磁性粉末等を用いることができる。

この磁性粒子は、前述の(1)または(2)の方法に従って、媒体分散機による分散過程を経て分散液に分散される。

分散液は結合剤および有機溶剤を主体とするが、この結合剤としては、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体アクリル酸ブチル-アクリロニトリル共重合体、セルロース系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、合成ゴム系樹脂等を用いることができる。

また溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパンノール、ブタノール等のアルコール類；酢酸メ

チル、酢酸エチル、酢酸ブタル、乳酸エチル、エチレングリコールモノアセテート等のエステル類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等のものが使用できる。

上記磁性塗料中には、必要に応じて、分散剤、潤滑剤、研磨剤、帯電防止剤、硬化剤、可塑剤、界面活性剤等が添加されてもよい。

支持体上へ前記磁性塗料を塗布し磁性層を形成するための塗布方法としては、エアードクターコート、ブレードコート、エアーナイフコート、スクイズコート、含浸コート、リバースロールコート、トランスファーロールコート、グラビアコート、キスコート、キャストコート、スプレイコート、押出し型塗布方式特開昭57-84771号、同58-104666号、同60-238179号などに係押出し型塗布

方式は膜厚の均一性の点で好ましい。

このような方法により支持体上に磁性塗料が塗布された磁性層は必要により層中の磁性粉末を配向させる処理を施したのち、形成した磁性層を乾燥する。また必要により表面平滑化加工を施したり所望の形状に裁断したりして、磁気記録媒体が製造される。

支持体としては、ポリエチレンテレフタート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート等のポリエスチル類、ポリプロピレン等のポリオレフィン類、セルロースアセテート、セルロースダイアセテート等のセルロース誘導体、ポリカーボネートなどのプラスチック、Al、Znなどの金属、ガラスBN、Siカーバイド、磁器、陶器等のセラミックなどが使用される。

上記支持体の厚みは、シート状の場合は、約3~100μm程度、好ましくは5~50μmである。

なお、本発明は、磁性粒子のBET値が40g/m<sup>2</sup>以上のものの場合に特に有効に適用される。

## (実施例)

次に実施例によって本発明の効果を明らかにする。

磁性粉としてBET値45 $\text{m}^2/\text{g}$ のCo-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉を使用し、平均粒径1.2 $\mu\text{m}$ の各種ビーズを使用し、かつ各種、サンドミルを使用して分散を図った後、14 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(PET)ベースに、押出型塗布装置により塗布した後、磁気テープを得た。

使用したビーズ、サンドミルおよび分散条件、ならびに得られた磁気テープの角形比の測定結果を第1表に示した。

	第1表						
	有効容積	型式	ビーズ 比(1/d)	表面粗さ (Ra <sub>max</sub> )	充填率	ずり応力 (dynes/cm <sup>2</sup> )	角形比
実施例1	10L	横型	54227	6.0	0.25	60%	$1.4 \times 10^4$
- 2	100L	-	-	-	-	-	0.864
- 3	-	-	-	-	-	-	0.866
- 4	-	-	-	-	-	-	0.865
- 5	-	-	-	-	-	-	0.850
- 6	-	-	-	-	-	-	0.830
比較例1	10L	堅型	-	-	-	-	0.881
- 2	100L	-	-	-	-	-	0.870
- 3	-	-	-	-	-	-	0.851
- 4	10L	-	-	-	-	-	0.852
- 5	100L	横型	7447	2.5	10.15	60%	$1.4 \times 10^4$
- 6	-	-	-	-	-	-	0.811

以上の結果によると、ジルコニアビーズを使用し、かつその表面粗さが小さいほど分散性の指標となる角形比が高く、また横型サンドミルを使用し、かつ充填率が高くなると、角形比が高いことも判る。

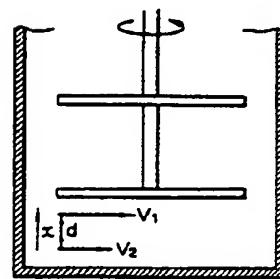
## (発明の効果)

以上の通り、本発明によれば、磁性粒子の分散性に優れた磁性塗料を得ることができるとともに、サンドミルを確実に運転できる。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図はすり応力の簡易測定方法のための概要説明図である。

第1図



特許出願人 コニカ株式会社  
代理人 弁理士 永井義久

